

РЕАКЦИЯ МЕТАЛЛООБМЕНА ОКТА(4-БРОМФЕНИЛ)ТЕТРААЗАПОРФИРИНАТА Mg(II) С ХЛОРИДОМ ОЛОВА(II) В ДМСО И ДМФА

© 2022 г. С. В. Звездина^{a,*}, Н. Ж. Мамардашвили^a

^a Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая 1, Иваново, 153040 Россия

*e-mail:svvr@isc-ras.ru

Поступило в редакцию 28 апреля 2022 г.

После доработки 2 июня 2022 г.

Принято к печати 6 июня 2022 г.

Спектрофотометрическим методом изучена реакция металлообмена окта-(4-бромфенил)тетраазпорфирина Mg(II) с SnCl₂ в ДМФА и ДМСО. Определены кинетические параметры реакции металлообмена. Скорость реакции металлообмена в ДМФА в ~10000 раз больше, чем в ДМСО.

Ключевые слова: окта-(4-бромфенил)тетраазпорфирилат Mg(II), окта-(4-бромфенил)тетраазпорфирилат Sn(IV), металлопорфирины, реакция металлообмена, кинетика реакции

DOI: 10.31857/S0044460X22080157, **EDN:** IQASRR

Комплексы порфиринов с металлами, проявляющими переменную валентность, могут найти применение в электронике, катализе и биомедицине [1]. Способность порфиринов Sn(IV) дополнительно аксиально координировать электронодонорные молекулы или фрагменты молекул, позволяет им выступать в качестве основы при конструировании полифункциональных супрамолекулярных ансамблей. Порфирилат Sn(IV) – идеальный каркас для построения аксиальных соединений [2].

Для фотодинамической терапии рака разрабатываются сенсibilизаторы на основе порфирина [3, 4]. Сенсibilизаторы на основе порфиринов Sn(IV) с аксиально координированными антиоксидантами могут быть прототипами систем, которые бы одновременно доставляли в очаг поражения сенсibilизаторы и антиоксиданты [5–7].

Среди большого разнообразия макрогетероциклических соединений тетраазпорфирины (ТАР) и их комплексы обладают уникальными фи-

зико-химическими свойствами и возможностью модификации как координационного центра, так и периферии молекулы. Комплексы тетраазпорфирина Sn(IV), родственные по своей структуре комплексам порфиринов, менее изучены из-за их трудной доступности. С целью разработки эффективных методов синтеза труднодоступных металлокомплексов селективно модифицированных тетраазпорфиринов нами проведено исследование реакции металлообмена (1) окта(4-бромфенил)тетраазпорфирина магния [MgТАР(PhBr)₈] с SnCl₂ в ДМФА и ДМСО (MP и M'P – металлопорфирины, M'X_n(Solv)_{m-n} и MX_n(Solv)_{m-n} – сольваток комплексы металлов).



Изменение электронных спектров поглощения в ходе реакции металлообмена MgТАР(PhBr)₈ со SnCl₂ в ДМФА и ДМСО представлено на рис. 1, 2.

В ходе реакции металлообмена в ДМФА сначала образуется комплекс олова со степенью окисления

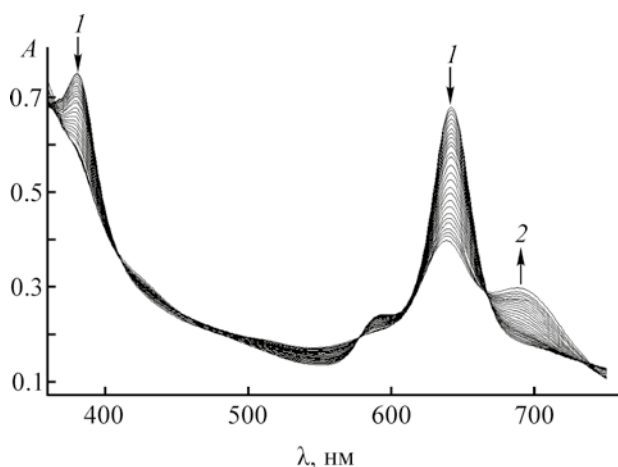


Рис. 1. Изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена MgTAP(PhBr)_8 с SnCl_2 в ДМСО. $c_{\text{MgTAP(PhBr)}_8} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{SnCl}_2} 1.25 \times 10^{-2}$ моль/л в начальный момент времени (1), через 180 мин (2), T 363 К.

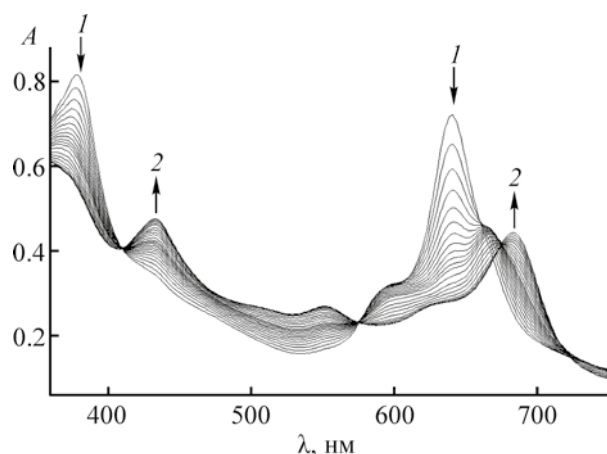


Рис. 2. Изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена MgTAP(PhBr)_8 с SnCl_2 в ДМФА. $c_{\text{MgTAP(PhBr)}_8} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{SnCl}_2} 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л в начальный момент времени (1), через 35 мин (2), T 358 К.

+2 (λ 663 нм). Далее в течение 3–5 мин происходит окисление Sn(II)TAP(PhBr)_8 до Sn(IV)TAP(PhBr)_8 (λ 683 нм) (рис. 2). В ходе реакции в ДМСО сразу происходит образование Sn(IV)TAP(PhBr)_8 (λ 688 нм, рис. 1).

Порядок реакции по соли в ходе металлообмена в ДМФА, определенный при 338, 348, 358 К как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости $\log k_{\text{эф}} = f(\lg c_{\text{соли}})$, равен единице (рис. 3). Скорость реакции металлообмена в ДМФА описывается уравнением первого порядка по магниевому ком-

плексу, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость $\log(c_{\text{MgTAP(PhBr)}_8}^0 / c_{\text{MgTAP(PhBr)}_8})$ от времени прохождения реакции τ (рис. 4).

В общем виде кинетическое уравнение реакции металлообмена MgTAP(PhBr)_8 с SnCl_2 в ДМФА имеет вид (2). По-видимому, реакция металлообмена MgTAP(PhBr)_8 с SnCl_2 в ДМФА и ДМСО протекает по бимолекулярному ассоциативному механизму [8].

$$-dc_{\text{MgTAP(PhBr)}_8} / dt = k_v [\text{MgTAP(PhBr)}_8] [\text{SnCl}_2]. \quad (2)$$

Таблица 1. Скорости обмена Mg^{2+} на Sn^{2+} в комплексе MgTAP(PhBr)_8 в ДМСО ($c_{\text{MgTAP(PhBr)}_8} 2.5 \times 10^{-5}$, моль/л)

$c_{\text{SnCl}_2} \times 10^2$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^5$, с^{-1}	$k_v \times 10^3$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
1.25	298	0.014 ^a	0.01	99±2	-51±
	353	7.58±0.24	6.06		
	358	12.30±0.30	9.84		
	363	19.32±0.20	15.46		
1.00	298	0.013 ^a	0.01	95±4	-65±
	353	6.50±0.21	6.50		
	358	10.00±0.32	10.10		
	363	15.85±0.38	15.85		
0.75	298	0.011 ^a	0.01	97±4	-61±
	353	5.01±0.21	6.68		
	358	8.11±0.29	10.81		
	363	12.49±0.33	16.65		

^a Рассчитанное значение.

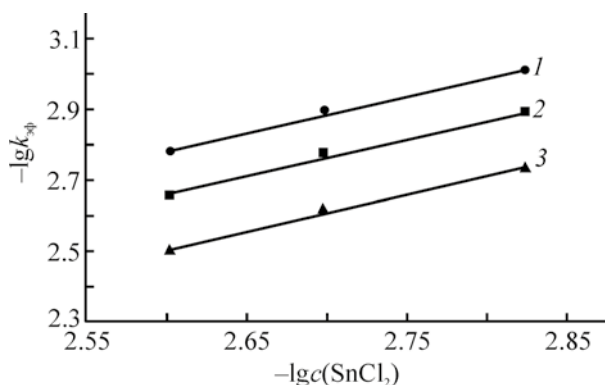


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg c(\text{SnCl}_2)$ в реакции металлообмена $\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8$ с SnCl_2 в ДМФА при 338 (1), 348 (2), 358 К (3).

В ходе изучения влияния природы растворителя на скорость реакции металлообмена нами установлено (табл. 1, 2), что скорость реакции металлообмена в ДМФА в 11667 раз больше, чем в ДМСО. По мере увеличения сольватирующей способности растворителя, как правило, возрастает прочность сольватной оболочки соли, препятствующей металлообмену, поэтому наиболее эффективны в реакции металлообмена раствори-

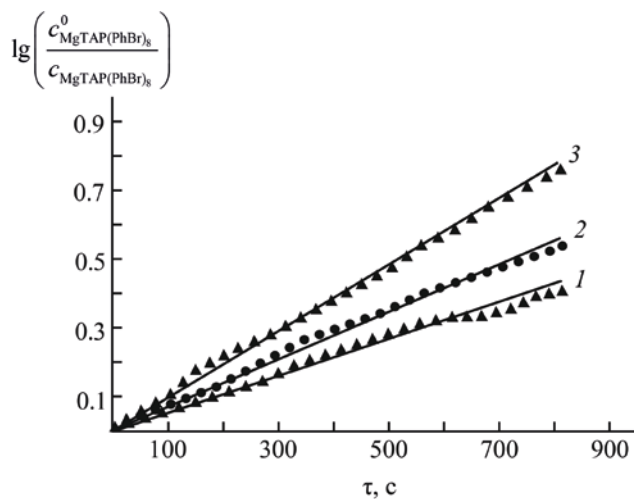


Рис. 4. Зависимость $\lg \left(\frac{c_{\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8}^0}{c_{\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8}} \right)$ от времени

взаимодействия $\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8$ с SnCl_2 в ДМФА. $c_{\text{SnCl}_2} 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л, 338 (1), 348 (2), 358 К (3).

тели с умеренно выраженной электронодонорной функцией.

Для выявления влияния природы сольватосоли на скорость реакции металлообмена сопоставлены истинные константы скоростей реакции металлообмена $\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8$ с SnCl_2 , CoCl_2 [9], CuCl_2 [9], MnCl_2 [10] в ДМФА. По увеличению скорости металлообмена в ДМФА хлориды металлов можно расположить в ряд: $\text{CoCl}_2 < \text{MnCl}_2 < \text{SnCl}_2 < \text{CuCl}_2$.

Таблица 2. Скорости обмена Mg^{2+} на Sn^{2+} в комплексе $\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8$ в ДМФА ($c_{\text{MgTAP}(\text{PhBr})_8} 2.5 \times 10^{-5}$, моль/л)

$c_{\text{SnCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$, c^{-1}	k_v , л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
2.5	298	0.35 ^a	0.14	32±10	-211±33
	338	1.67±0.09	0.67		
	348	2.10±0.06	0.84		
	358	3.16±0.12	1.26		
2.0	298	0.27 ^a	0.14	33±4	-212±16
	338	1.28±0.07	0.64		
	348	1.70±0.08	0.85		
	358	2.44±0.10	1.22		
1.5	298	0.21 ^a	0.14	32±5	-217±17
	338	0.98±0.40	0.65		
	348	1.29±0.05	0.86		
	358	1.84±0.08	1.23		

^a Рассчитанное значение.

Таким образом, в результате спектрофотометрического исследования реакции металлообмена окта(4-бромфенил)тетраазапорфирината магния с хлоридом олова(II) в ДМФА и ДМСО определены кинетические параметры реакции металлообмена и выявлено влияние природы растворителя: скорость реакции металлообмена в ДМФА более чем в 10000 раз превышает скорость обмена в ДМСО. Полученные данные могут быть использованы в синтезе труднодоступных комплексов природных и синтетических порфиринов, при создании селективных макроциклических рецепторов под определенный тип субстрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид олова прокаливали 4 ч при 200°C, ДМФА и ДМСО – коммерческие реактивы (Merck). Окта(4-бромфенил)тетраазапорфиринат Mg(II) синтезировали по известной методике [11].

Методы химической кинетики и спектроскопии для исследования реакции металлообмена подробно описаны в работах [12–14]. Кинетические измерения проводили в термостатируемой кювете спектрофотометра Cary 100 Varian при заданной температуре. Через определенные промежутки времени измеряли оптическую плотность раствора MgTAP(PhBr)₈ и соли на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения порфирината (λ 640 нм в ДМФА; λ 641 нм в ДМСО). Измерения проводили в температурных интервалах 338–358 К (ДМФА) и 353–363 К (ДМСО).

Текущую концентрацию MgTAP(PhBr)₈ определяли по уравнению (3), эффективные константы скорости реакции ($k_{эф}$) рассчитывали по уравнению (4), энергию активации (E_a) – по уравнению Аррениуса (5), изменение энтропии активации (ΔS^\ddagger) – по уравнению (6).

$$c = c^0 (A_\infty - A_t) / (A_\infty - A_0), \quad (3)$$

$$k_{эф} = (1/\tau) \ln(c^0/c), \quad (4)$$

$$E_a = 19.1 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}, \quad (5)$$

$$\Delta S^\ddagger = 8.314 \ln k_v^{298} + \frac{E_a}{298} - 253.22. \quad (6)$$

Здесь A_0 , A_t и A_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент времени, в момент времени t и после завершения реакции соответственно, c^0 и c – начальная и текущая концентрации комплекса Mg, k_1 и k_2 – истинные константы скорости, $k_v = k_{эф}/c_{соли}^n$, n – порядок реакции по соли.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Звездина Светлана Вениаминовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6474-5085>

Мамардашвили Нугзар Жораевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9778-5227>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания (тема «Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения – взаимосвязь физико-химических и прикладных свойств», № 122040500043-7) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопана. М.: Наука, 1987. 384 с.
2. Shetti V.S., Pareek Y., Ravikanth M. // *Coord. Chem. Rev.* 2012. Vol. 256. P. 2816. doi 10.1016/j.ccr.2012.09.013
3. Boyle R.W., Dolphin D. // *Photochem. Photobiol.* 1996. Vol. 64. P. 469. doi 10.1111/j.1751-1097.1996.tb03093.x
4. Kessel D., Morgan A., Garbo G.M. // *Photochem. Photobiol.* 1991. Vol. 54. N 2. P. 193. doi 10.1111/j.1751-1097.1991.tb02006.x
5. Mamardashvili G.M., Lazovskiy D.A., Maltceva O.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. Vol. 486. P. 468. doi 10.1016/j.ica.2018.11.003
6. Khodov I.A., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh. // *J. Mol. Struct.* 2015. Vol. 1099. P. 174. doi 10.1016/j.molstruc.2015.06.062
7. Khodov I.A., Nikiforov M.Y., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Koffman O.I. // *J. Mol. Struct.* 2015. Vol. 1081. P. 426. doi 10.1016/j.molstruc.2014.10.070

8. Березин М.Б., Звездина С.В., Березин Б.Д. // Коорд. хим. 2007. Т. 33. №7. С. 499; *Berezin M.B., Zvezdina S.V., Berezin B.D.* // Russ. J. Coord. Chem. 2007. Vol. 33. N 7. P. 488. doi 10.1134/S1070328407070032
9. Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 11. С. 1891; *Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 11. P. 2187. doi 10.1134/S10703632141110231
10. Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 6. С. 1009; *Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Zh.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 6. P. 1474. doi 10.1134/S1070363215060195
11. Звездина С.В., Мальцева О.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. № 3. С. 276. doi 10.6060/mhc140492m
12. Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 4. С. 519; *Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 4. P. 517. doi 10.7868/S0044457X17040249
13. Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 3. С. 417; *Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. N 3. P. 437. doi 10.7868/S0044453717030347
14. Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж., Коифман О.И. // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 3. С. 408; *Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. N 3. P. 389. doi 10.1134/S0036023616030244

Metal Exchange Reaction of Mg(II) Octa(4-bromophenyl)-tetraazaporphyrinate with Tin Chloride in DMSO and DMF

S. V. Zvezdina^{a,*} and N. Z. Mamardashvili^a

^a G.A. Krestov Institute of Solutions Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

*e-mail: svvr@isc-ras.ru

Received April 28, 2022; revised June 2, 2022; accepted June 6, 2022

Metal exchange reaction of Mg(II)-octa-(4-bromophenyl)tetraazaporphyrin with SnCl₂ in DMF and DMSO was studied by spectrophotometric method. The kinetic parameters of the metal exchange reaction were determined. The influence of the nature of the solvent on the rate of the metal exchange reaction was revealed.

Keywords: Mg(II) octa(4-bromophenyl)tetraazaporphyrinate, Sn(IV) octa(4-bromophenyl)tetraazaporphyrinate, metalloporphyrins, metal exchange reaction, kinetics